



TITLE:

磁場可変核磁気共鳴法に関する新規手法の開発(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

一条, 直規

CITATION:

一条, 直規. 磁場可変核磁気共鳴法に関する新規手法の開発. 京都大学, 2016, 博士(理学)

ISSUE DATE:

2016-09-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k19956>

RIGHT:

学位規則第9条第2項により要約公開; 許諾条件により要約は2017-03-31に公開

(続紙 1)

京都大学	博 士 (理 学)	氏名	一条 直規
論文題目	磁場可変核磁気共鳴法に関する新規手法の開発		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>本論文で申請者は、固体核磁気共鳴分光法において、外部静磁場を広範囲に変化させることで興味ある物質から化学的情報を抽出することを目標に研究を行った。その結果、核磁気共鳴元素分析法、常磁性体を利用した磁場可変マグネットの磁場均一化機構、および広幅スペクトルの特異点から核四極子パラメータを決定するデータ解析法を開発した。以下で、それら三つの特徴およびそれらの正当性を示すための実験および解析に関して述べる。</p> <p>化学分析の分野で広く用いられている核磁気共鳴の実験システムでは、磁場が一定値に固定された超電導磁石が用いられており、様々な核種の共鳴条件にアクセスするためには、核磁化励起・検出用の高周波回路の共振周波数を様々に調整する必要がある。一方申請者は、回路の周波数を一定値に固定し、代わりに外部磁場を広く掃引することで様々な核種の核磁気共鳴信号を取得する方策を実行した。全ての核種の信号は共通の回路構成・共通の周波数を用いて検出されるため、相対的な信号強度は測定試料中に含まれる同位体の量比を正確に反映していることが期待できる。したがってこの研究で申請は、核磁気共鳴を利用した元素分析の新たなアプローチを確立したことになる。他の既存の元素分析の手法と比較して、本手法は測定試料を破壊しない点がユニークであり、生体および希少価値の高い測定物の元素分析への応用が期待できる。</p> <p>次に申請者は、核磁気共鳴の高分解能測定に欠かせない磁場の均一化を磁場掃引システムで実現するための新方策を考案・開発した。通常の固定磁場核磁気共鳴システムでは磁場補正コイルが用いられているが、申請者は測定試料周辺に常磁性体を配置することで元々の磁場強度の不均一性を打ち消す方策を考案した。常磁性体の磁化は外部磁場に比例するために、ある一つの磁場強度で磁場均一化が達成できれば、他のあらゆる磁場強度においても常磁性体は磁場均一度を補正し続けることが期待できる。申請者は実験に用いた磁場可変超電導磁石の磁場分布を計測して、磁場の均一化に必要な常磁性体の形状と磁化率を計算し、酸化ジスプロジウム粉末を圧縮成型して試料近傍に配置して、複数の核種の核磁気共鳴信号を複数の磁場強度において取得し、スペクトルの線幅を評価した。その結果、作製した常磁性体が期待通りに外部磁場に追従して磁場を均一化していることを確認した。</p> <p>また次に、スピン量子数が1/2よりも大きい四重極モーメントを有する核種において、核四極子相互作用を反映した粉末広幅スペクトルから四極子パラメータを決定する簡便な手法を考案した。従来は実測共鳴線と計算共鳴線を全体的にフィッティングすることで四極子パラメータが決定されてきたが、申請者は共鳴線に現れる特異点の位置のみを用いて、四極子パラメータを決定可能であることを示し、S8分子の33S核の磁場掃引核磁気共鳴の実測データに現れる複数の特異点の位置から、四極子パラメータを決定した。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本論文で申請者は、核磁気共鳴 (NMR) 測定を磁場を幅広く変化させて行う一連の研究を行った。NMRを用いた非破壊元素分析法の創出、可変磁場の磁場均一化機構の開発、および四極子核の広幅NMRスペクトルの簡便な解析法の考案など、申請者の研究成果によって、磁場を変化させるアプローチが、現在化学分析で広く用いられている固定磁場のNMRシステムに対して様々な優位性を有していることが示された。将来、可変磁場NMRシステムが固定磁場NMRシステムと並んで一般の装置として普及することで、NMR測定を行い化学分析を行っている多くの研究者達の助けになるであろう。また申請者が開発した方法は特に、線幅が広くて従来の磁場固定法では測定が困難であった四極子核の固体NMR法に有用であり、今後材料科学、生物化学などへの応用が期待される。

NMR元素分析においては、既存の元素分析法に対して、測定物を破壊しない点、また測定対象物の表面だけでなく内部に存在する同位体にもアクセスできる点がユニークであり、既存の元素分析の手法が適用できない対象の分析を可能にした。またNMR元素分析は、NMRイメージング (MRI) と組み合わせることも可能である。将来、生体や材料の内部の元素の空間的分布を非破壊で測定するシステムが普及すれば、幅広い分野の研究者に恩恵をもたらすことができる。また申請者は、様々な同位体のNMR信号の感度の指標として現在広く用いられている感受率が、磁場が固定されていることを前提として定義されていることを指摘し、磁場可変実験の際に自然な測度として固定周波数感受率を導入定義した。このような基礎学術的な貢献も注目に値する。

従来の磁場可変NMR実験においては、電磁石が発する磁場の空間的な均一度をあらゆる磁場設定値で保つのが困難であるという技術的な問題があった。そのため磁場可変NMR実験は分解能に対する要求が低い物性物理の分野で使用されるのみにとどまっていた。化学分析にも耐える高分解能NMR測定を磁場可変システムでも実現すべく、申請者は常磁性体を用いて、常磁性体の磁化が外部磁場に比例する性質を巧みに利用して、磁場の不均一性を補正することに成功した。申請者が示したエレガントな実験データはその実現可能性を証明しており、将来磁場均一度の高い可変磁石を普及させる助けにもなることが期待される。

さらに申請者は、粉末試料の磁場可変NMR測定によって得られる四極子核の広幅の共鳴パターンの特異点の位置から、四極子パラメータを取得することができることを示した。従来行われてきた、パターンの全体像を計算でフィットする手法は、膨大な計算量すなわち多大な労力と時間を要するものであった。申請者が提唱した簡便な方法により、四極子パラメータを決定するのに要する計算量のはるかに少なくなった。よって今後、申請者の手法は多くの研究者に用いられ、固体NMRに特有の情報から興味ある物質の電子状態や構造を読み解き、化学の諸問題を解決するのに役立っていくであろうと期待できる。

以上のように本論文が扱っている研究内容は学位論文として十分なものである。よって、本論文は博士 (理学) の学位論文として価値あるものと認める。また、平成28年7月22日論文内容とそれに関連した口頭試問を行った結果、合格と認めた。

要旨公表可能日： 年 月 日以降